

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-33903

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

C 08 F 8/18  
2/46  
255/00  
C 08 J 7/12  
7/18

識別記号

MGS  
MDX  
MQC

庁内整理番号

8016-4 J  
8215-4 J  
7142-4 J  
7258-4 F  
7258-4 F

④ 公開 平成4年(1992)2月5日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全3頁)

⑤ 発明の名称 フッ素を含有する高分子材料及びその製造方法

⑥ 特 願 平2-139191

⑦ 出 願 平2(1990)5月29日

⑧ 発 明 者 須 郷 高 信 群馬県高崎市綿貫町1233番地 日本原子力研究所高崎研究所内

⑨ 発 明 者 齊 藤 恭 一 東京都大田区南千束3-10-15

⑩ 出 願 人 日本原子力研究所 東京都千代田区内幸町2丁目2番2号

⑪ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外4名

## 明 細 書

## (産業上の利用分野)

## 1. [発明の名称]

フッ素を含有する高分子材料及びその製造方法

## 2. [特許請求の範囲]

1. 高分子成形体を基体とするエポキシ基含有グラフト重合体の側鎖にフッ素を固定化したことを特徴とする高分子材料。

2. 前記高分子成形体がオレフィン若しくはハロゲン化オレフィンの重合体又は共重合体よりなることを特徴とする、第1請求項記載の高分子材料。

3. 電離性放射線を作用させることにより、高分子成形体にエポキシ基を含有する重合性単量体をグラフト重合させ、得られたグラフト重合体の側鎖にフッ素含有化合物を固定化することからなる、高分子材料の製造方法。

4. 前記電離性放射線が、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、加速電子線、X線及び紫外線のいずれかである、第3請求項記載の方法。

## 3. [発明の詳細な説明]

本発明は、疎水性の高分子材料を反応の場として若しくは分離精製用の樹脂として用いるのに有効な新規な高分子材料及びその製造方法に関する。

## (従来の技術)

疎水性の樹脂としては、これまでポリテトラフルオロエチレン樹脂(以下、テフロンと称す)が代表的であった。テフロンは、疎水性であるばかりでなく耐熱性も有している。

しかしながら、テフロンは原料として高価であり、その応用は限定されている。従って、テフロンの代用が可能な安価な樹脂の提供が望まれている。

## (発明が解決しようとする課題)

上記に鑑み、本発明は、比較的安価な汎用樹脂を改質してテフロンの如きフッ素系樹脂と同等の性質を付与せしめた新規な高分子材料及びその製造方法を提供することを目的とする。

## (課題を解決するための手段)

上記課題を解決すべく、本発明においては、電

電性放射線を作用させることにより、高分子成形体にエポキシ基を含有する重合性単体をグラフト重合させ、得られたグラフト重合体の側鎖にフッ素含有化合物を固定化することによって高分子材料を製造している。

そして、このようにして得られた本発明の高分子材料は、高分子成形体を基体とするエポキシ基含有グラフト重合体の側鎖にフッ素を固定化されていることを特徴とする。

本発明者らは、上記目的を達成する手段を鋭意研究した結果、電性放射線を作用させることにより、基材がオレフィン若しくはハロゲン化オレフィンの重合体又は共重合体からなる高分子成型品に、エポキシ基を含有する重合性単体をグラフト重合した後、得られたグラフト重合体の側鎖にフッ素含有化合物を固定化することによって、フッ素系樹脂と同等の性質を付与することが可能であり、その結果、化学的且つ物理的に安定な材料が得られることを見出した。

本発明において基材として使用できる高分子成

グラフト重合させる方法としては、基材と単体との共存下で放射線を照射する同時照射法と、基材のみに予め放射線を照射した後、単体と基材とを接触させる前照射法とのいずれでも可能であるが、前照射法は、グラフト重合以外の副反応を生じにくいという特徴を有する。また、グラフト重合の際に基材を単体と接触させる方法としては、液状の単体或は単体溶液と直接接触させる液相重合法と、単体の蒸気或は気化状態で接触させる気相グラフト重合法とがあるが、いずれの方法も目的に応じて選択することができる。

グラフト重合反応によって得られたエポキシ基を有する樹脂にフッ素含有化合物を固定化する方法としては、グラフト重合体をフッ素含有化合物と接触反応させることによる方法が採られる。

フッ素含有化合物としては、トリフルオロ酢酸、トリフルオロメタンスルホン酸、2-フルオロアニリン、4-フルオロアニリン、3,4-ジフルオロアニリン、2,4-ジフルオロアニリン、2,6-ジフルオロアニリン、3-トリフルオロメチ

形材料は、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン、ポリスチレン又はエチレン、プロピレン、ブテン、ヘキセン、クロロトリラルオロエチレンの単独若しくは共重合体から選択される。また、高分子成形体の形状は特に限定されず、繊維および不織布、繊維、粒子、粉末、織布並びにシートなど各種の形状から選択することができ、ラッセルを導入できるものであればよい。

基材にグラフト重合される重合性単体は、エポキシ基を含有する限り特に限定されず、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート、グリシジルメタイタコナート、エチルグリシジルマレート、グリシジルビニルスルホナートなどを用いることができるが、特にグリシジルメタクリレートが適している。

本発明においてグラフト重合の際に用いることができる電性放射線は、 $\alpha$ 線、 $\beta$ 線、 $\gamma$ 線、加速電子線、X線、紫外線などであるが、実用的には加速電子線又は $\gamma$ 線が望ましい。

更に、本発明に従って基材と重合性単体とを

ルアニリン、2-フルオロ安息香酸、3-フルオロ安息香酸、4-フルオロ安息香酸などが挙げられる。

以下、実施例により本発明の構成及び効果を具体的に述べるが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

#### (実施例)

##### 実施例 1

ポリエチレン製極細繊維に電子線加速器(加速電圧 2 MeV、電子線電流 1 mA)を用いて窒素雰囲気下で 200 KGy を照射した後、減圧下でグリシジルメタクリレートの蒸気と 40℃ で 4 時間接触させることにより気相グラフト重合反応を行った。このときの重合増加率は 70% であった。このようにして得られたグラフト樹脂をトリフルオロ酢酸液中に浸して 30℃ で 10 時間反応させた。その結果、トリフルオロ酢酸基が基材 1 g 当たり 3.8 mmol のフッ素を有する繊維状高分子材料を得た。

##### 実施例 2

### 实施例 3

(発明の効果)

本発明の方法によって、ポリエチレン、ポリプロピレンの如き汎用の高分子材料にフッ素を付与することができ、高価なテフロン樹脂の代用が可能な安価な高分子材料を得ることが可能となった。

UNITED STATES DEPARTMENT OF COMMERCE  
BUREAU OF PATENT AND TRADEMARKS  
WASHINGTON, D. C. 20514

Application of \_\_\_\_\_  
Serial No. \_\_\_\_\_  
Filed \_\_\_\_\_

Examiner \_\_\_\_\_  
Assistant Commissioner \_\_\_\_\_  
Commissioner \_\_\_\_\_

THE INVENTION OF THE ABOVE-NAMED APPLICANT  
CONSISTS OF THE FOLLOWING:  
[Faint, illegible text describing the invention]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

EXAMINED AND FOUND TO BE NEW, USEFUL AND PATENTABLE  
IN THE UNITED STATES OF AMERICA  
DATE OF PATENT GRANT \_\_\_\_\_  
BY \_\_\_\_\_  
[Faint, illegible text]